Zur Kenntnis des 1. 4.= und 1. 3.=Naphtochinolinmerkaptans.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät

der

Albert-Ludwigs-Universität

zu

Freiburg im Breisgau

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

von

Paul Wenzel

aus

Berlin.

Freiburg i. B.
Speyer & Kaerner, Universitätsbuchhandlung.
1911.

Dekan:

Geh. Hofrat Prof. Dr. Himstedt.

Referent:

Prof. Dr. Gattermann.

Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart.

In Verehrung

Frau Anna Straus

gewidmet.

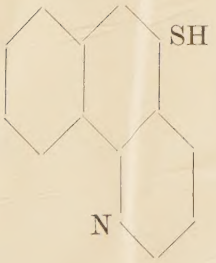
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545315_0102

Theoretischer Teil.

Bei der Untersuchung der verschiedenen Bz-Chinolinmerkaptane, welche auf dem von Edinger[1] angegebenen Wege über die Bz-Chinolinsulfosäuren und ihre Chloride bisher dargestellt worden sind, hat sich eine Anzahl bemerkenswerter Farbenerscheinungen beobachten lassen. Die Naphtochinolinmerkaptane, die auf dem gleichen Wege erhalten worden sind, scheinen diese auffälligen Färbungen nicht zu zeigen. Jedenfalls ist das α-Naphtochinolinmerkaptan

und das



,

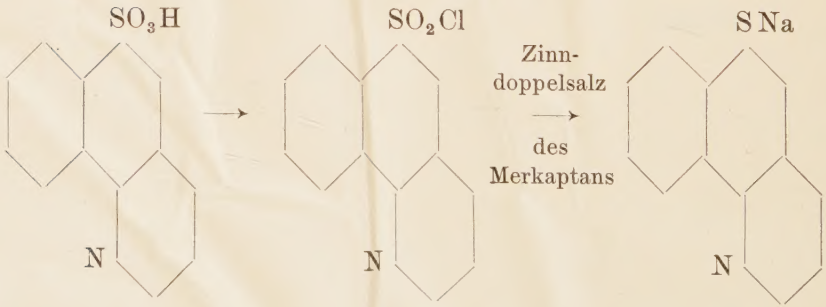
[1] B. 1908, S. 937. — B. 1909, S. 4313.

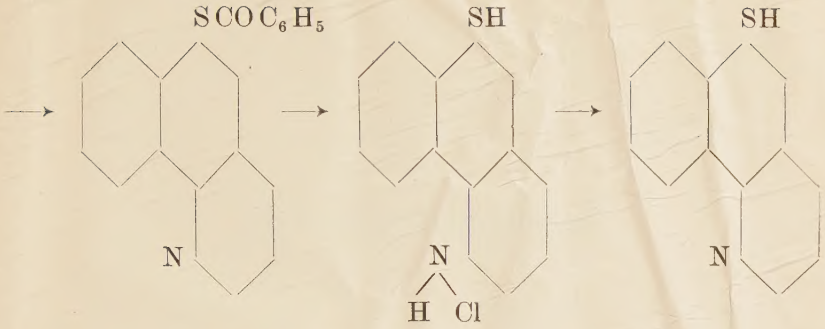
deren Untersuchung den Inhalt der vorliegenden Arbeit bildet, fast farblos, und sie liefern auch in ihren Derivaten nur farblose oder schwach gelbgefärbte Stoffe.

Die Darstellung und der Verlauf der Reaktionen war für beide Naphtochinolinmerkaptane im allgemeinen gleich und vollzog sich nach dem von Edinger angegebenen Verfahren folgendermassen:

Es wurde aus dem naphtochinolinsulfosauren Natrium mit Phosphorpentachlorid das Sulfochlorid dargestellt, welches dann mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert wurde. Dabei wurde ein schwer lösliches Zinndoppelsalz des salzsauren Naphtochinolinmerkaptans erhalten. Nach der Zerlegung dieses Zinndoppelsalzes mit Natronlauge wurde das in Lösung befindliche Naphtochinolinnatriummerkaptid mit Benzoylchlorid geschüttelt und in das entsprechende Benzoylderivat übergeführt. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren spaltet sich nun dieses Benzoylprodukt in Benzoesäure und salzsaures Naphtochinolinmerkaptan; die Lösung wird schwach alkalisch gemacht und das Merkaptan durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt.

Folgende Skizze möge noch einmal ein Bild von dem Verlauf der angeführten Reaktionen geben:




SCOC6H5
SH
SH
N
N
H Cl
N

Experimenteller Teil.

I.

α-Naphtochinolinmerkaptan (1. 4.)

Während die für die Darstellung des später zu besprechenden 1. 3.-Naphtochinolinmerkaptans verwendete Sulfosäure durch direkte Sulfurierung des Naphtochinolins gewonnen wurde, kam für das 1. 4.-Naphtochinolinmerkaptan eine nach der Skraupschen Synthese dargestellte Sulfosäure zur Verwendung. Auf diesem Wege wurde die Naphtochinolinsulfosäure von Flebbe[1] aus der α-Naphtionsäure erhalten. Das gleiche Verfahren kam auch hier zur Anwendung.

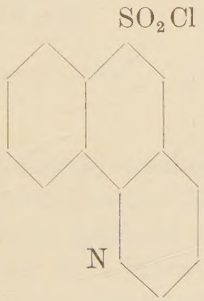
Es wurden 30 Teile α-Naphtionsäure mit 20 Teilen Nitrobenzol, 75 Teilen Glycerin und 45 Teilen konzentrierte Schwefelsäure versetzt. Dieses Gemisch wurde auf dem Luftbade bis zum Eintritt der sehr lebhaft verlaufenden Reaktion erhitzt und die Flamme dann sofort entfernt, um einer Verharzung vorzubeugen. Nach der Hauptreaktion wurde noch 3 Stunden mässig erwärmt und dann das Reaktionsgemisch nach dem Erkalten in 2—3 l Wasser gegossen. Das überschüssige Nitrobenzol jagt man durch Einleiten von Wasserdampf fort und filtriert dann. Der Rückstand wird mit Baryumhydroxydlösung im Überschuss gekocht, wobei die Naphtochinolinsulfosäure als Baryumsalz in Lösung geht.

---

[1] Freiburger Dissertation 1898.

Nach dem Abfiltrieren wird die Naphtochinolinsulfosäure aus dem Filtrat mit konzentrierter Salzsäure in Form gelber Nadeln ausgefällt. Zur weiteren Reinigung wird sie mit einer verdünnten Lösung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure behandelt. Das gebildete Chromat wird mit Baryumhydroxyd zersetzt, wobei die 1. 4.-Naphtochinolinsulfosäure als Baryumsalz in Lösung geht. Diese mit Tierkohle ausgekochte Lösung wurde filtriert und aus dem Filtrat die Sulfosäure von neuem mit konzentrierter Salzsäure ausgefällt. Die Anwendung grösserer Mengen empfiehlt sich nicht, da infolge stärkerer Verharzung die Ausbeute wesentlich herabgemindert wird. — Von grösster Wichtigkeit für einen erfolgreichen Verlauf der Reaktion ist, um es nochmals zu betonen, die sofortige Entfernung der Flamme beim Eintritt der Reaktion.

Sulfochlorid.



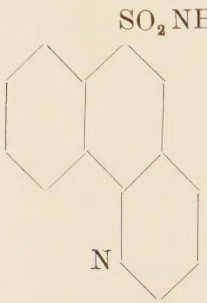
Da das Natriumsalz der Sulfosäure für die Darstellung des Sulfochlorids eine grössere Reaktionsfähigkeit zeigte als die Sulfosäure selbst, so wurde diese mit Natronlauge neutralisiert und das Natriumsalz durch Eindampfen der Lösung zur Trockene gewonnen. Man trocknet das Salz bei 120°, da jede Feuchtigkeit für die weitere Verarbeitung mit Phosphorpentachlorid störend

wirkt. Ebenso ist es für das Gelingen notwendig, sich zu überzeugen, dass das sulfosaure Natrium kein freies Natron mehr enthält.

In gleichen molekularen Mengen wird das getrocknete sulfosaure Natrium mit Phosphorpentachlorid gut verrieben und im Ölbad erhitzt. Es ist für die Reaktion förderlich, dem Gemisch einige Tropfen Phosphoroxychlorid zuzusetzen.

Der Eintritt der Reaktion erfolgt zwischen 118° und 125°. Es destilliert Phosphoroxychlorid über. Man unterstützt diese Destillation zweckmässig durch einen Strom trockener Kohlensäure, den man durch den Reaktionskolben leitet. Nach zweistündigem Erwärmen ist die Reaktion vollendet, was sich in dem Aussehen des Reaktionsgemisches und dem Aufhören der Phosphoroxychloriddestillation erkennen lässt.

Sulfamid.



Das Naphtochinolinsulfamid wurde aus dem unreinen Sulfochlorid durch Mischen mit Ammoniumcarbonat erhalten. Das Gemisch wurde erwärmt, im Soxhletapparat mit absolutem Alkohol ausgezogen und letzterer in der Hitze bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Das Sulfamid kristallisierte in blassrötlichen Nadeln aus. F. P. 215°.

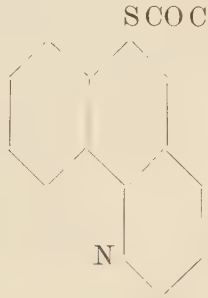
Die Analyse ergab:

($C_{13}H_{10}N_2SO_2 = 258$)

Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,1325 g	v = 12,7 ccm N t = 16° b = 744 mm
0,2150 g	0,1912 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
N: 10,85%	10,88%
S: 12,40%	12,21%

Benzoyläther des Naphtochinolinmerkaptans.



Die zusammengesinterte erkaltete Masse des Sulfochlorids wurde mit konzentrierter Salzsäure im Mörser gut verrieben, in Lösung gebracht und von Verunreinigungen abfiltriert. Das klare Filtrat giesst man tropfenweise in eine Lösung von Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure. (3 Moleküle Zinnchlorür auf 1 Molekül sulfosaures Natrium.) Es ist darauf zu achten, dass hierbei die Wärmeentwickelung nicht zu stark wird und eine Zersetzung herbeiführt, die sich durch die Bildung von Schwefelwasserstoff zu erkennen gibt. Es empfiehlt sich daher, unter Eiskühlung die Reaktion verlaufen zu lassen. Das gelbe Zinndoppelsalz des salzsauren Naphtochinolin-

merkaptans fällt schon in kurzer Zeit in beträchtlicher Menge aus. Die genauere Zusammensetzung dieses Doppelsalzes ist noch nicht bekannt und muss späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Das Zinndoppelsalz wird dann mit überschüssiger Natronlauge im Mörser verrieben und in heisses Wasser gegossen. Es entsteht eine gelbliche Lösung von Natriummerkaptid, welche durch schnelles Filtrieren von Verunreinigungen befreit wird. Es ist hier Wert auf möglichst schnelles Arbeiten zu legen, da sich das Merkaptid in alkalischer Lösung bereits durch den Luftsauerstoff leicht zum Disulfid oxydiert.

Zu der eiskalten gelben Lösung wird nun tropfenweise unter Schütteln solange Benzoylchlorid zugesetzt, bis die Lösung sich entfärbt und der stechende Geruch des Benzoylchlorids verschwindet. Bei längerem Stehen in der Kälte scheidet sich das Benzoylprodukt ab. Es wurde aus verdünntem Alkohol in glänzenden gelblich weissen Nadeln erhalten. F. P. 158°.

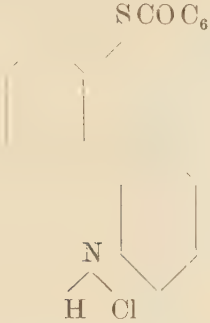
Analyse:

($C_{20}H_{13}NSO = 315$)

Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,1760 g	0,4900 g CO_2 0,0656 g H_2O
0,2335 g	t 20°; b 747 mm v = 9,5 ccm N
0,1565 g	0,1151 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
C: 76,19%	75,93%
H: 4,12%	4,16%
N: 4,44%	4,55%
S: 10,15%	10,10%

Salzsaures Benzoylderivat.



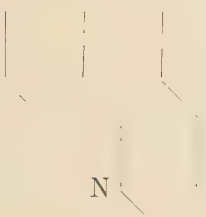
Übergiesst man das Benzoylprodukt mit wenig konzentrierter Salzsäure, so bildet sich das salzsaure Salz, welches etwas dunkler gelb gefärbt ist. Es kristallisiert aus verdünnter Salzsäure, in der es sich bei geringem Erwärmen leicht löst, in gelblichen Nadeln. F. P. 194°.

Analyse:

($C_{20}H_{14}NSOCl$ 351,5)

Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,1946 g	0,0774 g AgCl
Berechnet:	Gefunden:
Cl: 10,01	9,83 %

Merkaptan.



Das Merkaptan wird durch Spaltung der Benzoylverbindung erhalten. Der Versuch, diese Spaltung mit Alkali durchzuführen, ergab eine sehr geringe Ausbeute. Einen besseren Erfolg hatte die Säurespaltung:

Es wurden 2 g des Benzoylproduktes im Bombenrohr mit einer Mischung von 10 ccm konzentrierter Salzsäure und 5 ccm verdünnter Salzsäure versetzt und 6 Stunden im Bombenofen auf 145° erhitzt. Beim Erkalten kristallisiert die Benzoesäure aus, und das Merkaptan bleibt als salzsaures Salz in Lösung. Nach dem Abfiltrieren der Benzoesäure wurde das Filtrat mit Wasser verdünnt, eben alkalisch gemacht und das Merkaptan durch Einleiten von Kohlensäure in gelblich weissen Flocken ausgefällt. Die Kristallisation aus verdünntem Alkohol ergab weisse Nadeln. F. P. 106°. Das Merkaptan löst sich in verdünnten Säuren und Alkalien leicht. An der Luft ist es sehr unbeständig und oxydiert sich leicht zum Disulfid. Daher ist es geboten, die Darstellung schnell auszuführen und wenn irgend möglich das Merkaptan unter Kohlensäure zu halten.

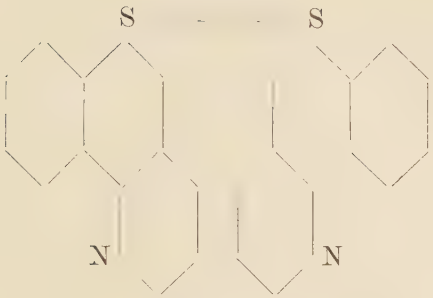
Analyse:

($C_{13}H_9NS = 211$)

Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,1255 g	v = 7,4 ccm N t = 21° b = 738 mm
0,1125 g	0,1211 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
N: 6,63 %	6,48 %
S: 15,16 %	14,78 %

Disulfid.



Wie bereits erwähnt, genügt der Sauerstoff der Luft, um das Merkaptan zum Disulfid zu oxydieren. Um das Merkaptan quantitativ in das Disulfid überzuführen, versetzt man die alkalische Lösung des Merkaptans mit Ferricyankalium. Das Disulfid scheidet sich in dicken gelben Flocken ab. Die Kristallisation aus Alkohol ergab gelbe Nadeln. F. P. 253°.

Das Disulfid löst sich in Säuren leicht. Es läßt sich zum Merkaptan zurückspalten, wenn man es mit Natronlauge und etwas Alkohol einige Zeit am Rückflußkühler kocht.

Analyse:

($C_{13}H_8NS - SNH_8C_{13} = 420$)

Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,1245 g	t = 18° v = 7,3 ccm N b = 746 mm
0,1315 g	0,1448 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
N: 6,66%	6,61%
S: 15,24%	15,12%

Benzyläther des 1. 4.-Naphtochinolinmerkaptans.

$$S\,CH_2C_6H_5$$

N

Die Darstellung von Thioäthern erfolgte aus dem Natriummerkaptid. Genau abgewogene Mengen des Merkaptans werden in absolutem Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Natrium, welches ebenfalls in absolutem Alkohol gelöst ist, versetzt. Es tritt dabei eine geringe Farbenänderung nach gelb auf.

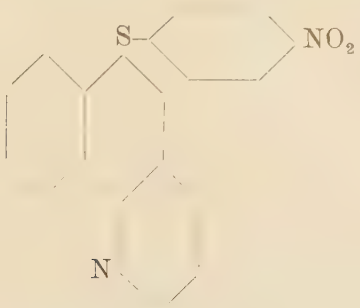
Zur Darstellung des Benzyläthers wurde 1 g Merkaptan in einer Auflösung von 0.1 g Natrium in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit 0.6 g Benzylchlorid versetzt. Bereits in der Kälte wurde die Lösung trübe durch Abscheidung von Kochsalz. Vollständig wurde diese Abscheidung erst nach längerem Kochen (¾ Stunden). Versetzte man die heiß filtrierte alkoholische Lösung mit heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung, so fiel der Benzyläther in weißlichen Schuppen aus. Er kristallisiert aus Alkohol. F. P. 154°.

Analyse:

($C_{20}H_{15}NS$ — 301)

Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,1835 g	v = 7,5 ccm N t = 18° b = 746 mm
0,2272 g	0,1712 g $BaSO_4$
Berechnet:	Gefunden:
N: 4,65%	4,62%
S: 10,63%	10,35%

Kondensation des 1. 4.-Naphtochinolinmerkaptans mit p-Nitrochlorbenzol.



1 g Merkaptan wird in der in absolutem Alkohol gelösten, berechneten Menge (0,1 g) Natrium gelöst und mit der molekularen Menge (0,74 g) p-Nitrochlorbenzol versetzt. Nach 20 Minuten langem Erhitzen am Rückflußkühler findet Kochsalzabscheidung statt. Nach dem Filtrieren von Kochsalz scheidet sich das Nitrophenylderivat des Naphtochinolinmerkaptans in gelben Nadeln aus der Lösung ab. F. P. 268°.

Analyse:

($C_{19}H_{12}N_2O_2S$ 332)

Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,1425 g	v = 10,4 ccm N t = 19° b = 748 mm

Berechnet:	Gefunden:
N: 8,43%	8,22%

Kondensation des Naphtochinolinmerkaptans mit Monochloressigsäure.

1 g Merkaptan wurde mit der berechneten Menge Natrium in absol. alkoholischer Lösung versetzt, zu der entstandenen gelblichen Merkaptidlösung die molekulare Menge (0,5 g) Monochloressigsäure zugegeben, und so eine Naphtochinolylthioglykolsäure gewonnen.

Die Kochsalzabscheidung, die schon beim Zusammengießen der Lösungen einsetzte, war nach $1^1/_2$ stündigem Kochen vollendet. Aus der in der Siedehitze filtrierten alkoholischen Lösung schied sich die Thioglykolsäure beim Erkalten in gelblichen Blättchen ab. Die Ausbeute war leidlich gut. Aus Eisessig ließ sich die Säure umkristallisieren und wurde in schönen Kristallen erhalten. Die Säure ist in Säuren und Alkalien löslich. F. P. 286°.

Analyse:

($C_{15}H_{11}O_2NS = 269$)

Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,1886 g	v = 9,2 ccm N t = 20° b = 746 mm
0,1324 g	0,1141 g $BaSO_4$
Berechnet:	Gefunden:
N: 5,16%	5,44%
S: 11,89%	11,83%

Anlagerung des Merkaptans an eine Doppelbindung.

(Zimtsäure.)

$C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot COOH$

Der Vorgang bei der Anlagerung eines Merkaptans an eine Doppelbindung (Zimtsäure) ist so zu denken, daß durch 1 Molekül Merkaptan die Doppelbindung in eine einfache übergeht. Das Wasserstoffatom geht dabei an das α-Kohlenstoffatom, während der Merkaptanrest, wie Posner[1] bewiesen, an das β-Kohlenstoffatom wandert.

So wurde bei der Einwirkung von Naphtochinolinmerkaptan auf Zimtsäure eine Thionaphtochinolylhydrozimtsäure erhalten, deren Darstellung folgendermassen verlief:

Es wurden molekulare Mengen von α-Naphtochinolinmerkaptan und Zimtsäure in wenig Eisessig in der Kälte gelöst. Der Eisessig wurde vorher mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Die Mischung wurde dann im Bombenrohr 10 Stunden auf 120—125° erhitzt. Gießt man nach dem Erkalten das Reaktionsgemisch in kaltes Wasser, so scheidet sich zunächst etwas unverändert gebliebene Zimtsäure aus. Bei längerem Stehen wurde dann die Thionaphtochinolylhydrozimtsäure in schönen Kristallen erhalten. Eine teilweise Neutralisation mit

[1] B. B. 40. 4791.

Sodalösung ist der Abscheidung des Reaktionsproduktes förderlich. Umkristallisiert wurde das Derivat aus Eisessig. Seidenglänzende weisse Nadeln. F. P. 209°.

Da die Verbindung ihrer Konstitution entsprechend als Säure wie als Base anzusprechen ist, so sind auch ihre Eigenschaften basischer wie saurer Natur.

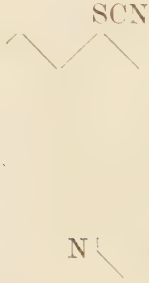
Analyse:

($C_{22}H_{17}O_2NS = 359$)

Angewandte Substanz:	Berechnet:
0,1315 g	v = 4,8 ccm N t = 19° b = 744 mm
0,1214 g	0,0768 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
N: 3,89%	4,08%
S: 8,91%	8,69%

Rhodannaphtochinolin.



Um das zur Darstellung des Rhodanids notwendige Merkaptid zu erhalten, wird das Merkaptan in wenig völlig wasser- und acetonfreiem Methylalkohol gelöst und mit der berechneten Menge Natrium, welches ebenfalls in Methylalkohol gelöst sein muss, versetzt. Zu

der Lösung wird in der Kälte die berechnete Menge Jodcyan (0,7 g Jodcyan auf 1 g Merkaptan) ebenfalls in methylalkoholischer Lösung zugesetzt. Nur bei Anwendung genau molekularer Mengen verläuft die Reaktion in der gewünschten Weise, da schon der geringste Überschuss an Natriummethylalkoholat eine störende Jodabscheidung und Blausäureentwicklung zur Folge hat.

Es ist ferner darauf zu achten, dass der verwendete Methylalkohol vollkommen acetonfrei sei, da sonst die Bildung von schwer zu beseitigendem Jodoform die Hauptreaktion stören würde.

Läßt man die Merkaptid- und Jodcyanlösung 2 bis 3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, so tritt Reaktion ein, wie sich aus einer geringen Farbenänderung von hellgelb nach dunkelgelb erkennen lässt. Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich das Rhodanid. Trägt man die methylalkoholische Lösung in Eiswasser ein und lässt sie einige Zeit in einer Kältemischung stehen, so entsteht ein dichter Niederschlag von grünlicher Färbung. — Zur Reinigung wurde das Rhodanid in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Sodalösung wieder ausgefällt. Aus absolutem Alkohol, dem bis zur Opalescenz Wasser zugesetzt wurde, wurde das Rhodanid in grünlichen Kristallen vom F. P. 198° erhalten.

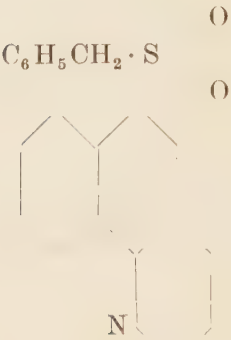
Analyse:

($C_{14}H_8N_2S = 236$)

Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,1272 g	v = 13,3 ccm N t = 21° b = 748 mm
0,2346 g	0,2274 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
N: 11,86%	11,66%
S: 13,55%	13,31%

Benzylnaphtochinolylsulfon.



Es ist bekannt, dass sich durch geeignete Oxydationsmittel (Chromsäure) Thioäther leicht zu Sulfonen oxydieren lassen.

Nachdem es Wolff[1] gelungen war, den Benzyläther des Bz-Chinolin-ana-merkaptans zum Sulfon zu oxydieren, wurde hier der gleiche Versuch mit dem Benzyläther des α-Naphtochinolinmerkaptans mit Erfolg angestellt.

Es wurde 1 g des Benzyläthers in wenig Eisessig gelöst und diese Lösung mit 0,5 g reiner Chromsäure in Eisessiglösung in der Kälte vorsichtig versetzt. Der anfangs entstehende Niederschlag geht wieder in Lösung. Man überlässt das Gemisch nun 24 Stunden sich selbst, nach welcher Zeit die Reaktion als vollendet gelten darf. Die durch die Bildung von Chromsesquioxyd grün gefärbte Lösung wurde alkalisch gemacht. Beim Erkalten fiel das Sulfon in feinen Kristallen aus. Es löst sich leicht in Eisessig und Alkohol, aus dem es umkristallisiert wurde. F. P. 148°. Weisse Blättchen.

[1] Freiburger Dissertationen 1909.

Analyse:

($C_{20}H_{15}NSO_2$ = 333)

Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,1127 g	v = 4 ccm N t = 20° b = 746 mm
0,1824 g	0,1292 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
N: 4,20%	3,97%
S: 9,60%	9,73%

II.

Die vorstehenden Untersuchungen des 1. 4.-Naphtochinolinmerkaptans und einiger seiner Derivate haben gezeigt, dass dieses Merkaptan jene lebhaften Färbungen und Farbenumschläge, wie sie zum Teil bei den Merkaptanen der Chinolinreihe beobachtet worden sind, vermissen lässt. Wir hatten dies der Besetzung der Parastellung durch die Sulfogruppe zugeschrieben. Um die Richtigkeit dieser Ansicht zu prüfen, wurde mir ein isomeres Merkaptan, bei dem gleichfalls die Parastellung besetzt ist, das 1. 3. α-Naphtochinolinmerkaptan zur Untersuchung überwiesen. Auch hier wurden besagte Färbungen nicht beobachtet, wie aus folgendem hervorgeht, und damit ist eine neue Stütze gefunden für die Ansicht, dass die Stellung der Sulfogruppe für diese auffällige Tatsache entscheidend ist.

Die Darstellung des 1. 3.-Naphtochinolinmerkaptans bot grössere Schwierigkeiten als die des oben behandelten Merkaptans, insofern sich eine weit stärkere Neigung

zur Verharzung und Ölbildung zeigte, was ein sehr genaues Einhalten der ermittelten Versuchsbedingungen verlangte.

Der Weg der Darstellung über die Sulfosäure war der von Edinger angegebene und im allgemeinen derselbe, wie oben gezeigt wurde. Anders gestaltete sich die Darstellung der Sulfosäure selbst. Diese wurde nämlich nicht aus der Naphtionsäure nach Skraup, sondern durch direkte Sulfurierung des α-Naphtochinolins nach Imhoff[1] gewonnen, der nachgewiesen hat, dass das α-Naphtochinolin bei der Sulfurierung die Sulfogruppe in die meta-Stellung zwingt. Das α-Naphtochinolin selbst wurde nicht nach Imhoff, der die Anwendung von Arsensäure bevorzugt, sondern nach Bamberger[2] dargestellt.

100 Teile α-Naphtylamin wurden mit 46 Teilen Nitrobenzol, 178 Teilen Glycerin und 141 Teilen konz. Schwefelsäure über einem Drahtnetz bis zum Beginn der Reaktion erhitzt, worauf dann die Flamme solange entfernt wurde, als die Reaktion von selbst andauerte. Es wird noch 3 weitere Stunden erhitzt und dann das Reaktionsgemisch in das vierfache Volumen Wasser gegossen. Ungeachtet der dabei entstehenden starken Harzabscheidung werden noch 70 g Alkali zugefügt, was eine weitere bedeutende Abscheidung von Harz zur Folge hat. Nach dem Filtrieren wird das Filtrat stark alkalisch gemacht. Es nimmt eine helle milchige Färbung an. Das Filtrat wird dann mit Äther nochmals extrahiert und der Äther abdestilliert. Es bleibt als Rückstand ein schweres dunkles Öl. Dieses wird in einer Lösung von 55 g konz. Schwefelsäure in 700 g Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt und zur Reinigung mit Chromsäure bis zur Fällung des Naphtochinolinchromats versetzt, was durch die Tüpfelprobe zu er-

[1] Freiburger Dissertation 1897.
[2] B. 24. 2473.

mitteln ist. Das Chromat wird mit überschüssigem Alkali zerlegt und die Base mit überhitztem Wasserdampf destilliert. Die an sich geringe Ausbeute lässt sich erheblich steigern, wenn man diese Dampfdestillation 12—14 Stunden fortsetzt und von Zeit zu Zeit wieder Alkali zusetzt. So wurden aus 150 g Naphtylamin 46 g Naphtochinolin gewonnen.

Da nach Imhoff[1] mit den berechneten Mengen Naphtochinolin und 10% anhydridhaltiger Schwefelsäure selbst nach Tagen noch keine Sulfurierung stattfand, wurde Naphtochinolin (2 g) in der Kälte mit 6 g rauchender Schwefelsäure und 4 g Schwefelsäureanhydrid (63%) vorsichtig versetzt und dieses Gemisch eine Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage wurde das Gemisch in Eiswasser gegossen, wobei die reine, weisse Sulfosäure in fast quantitativer Ausbeute ausfiel. Zur weiteren Verarbeitung wurde mit Natronlauge das Natriumsalz der Säure hergestellt und dieses bei 125° getrocknet.

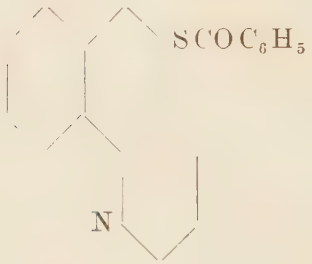
Der Weg zur Gewinnung des Merkaptans war annähernd der gleiche, wie er oben beschrieben wurde.

20 g des getrockneten Natriumsalzes wurden mit gleichmolekularen Mengen Phosphorpentachlorid verrieben und im Ölbad auf 130—150° erhitzt unter Durchleiten eines trockenen Kohlensäurestromes. Phosphoroxychlorid destilliert über. Das erhaltene Sulfochlorid wird mit konz. Salzsäure verrieben, gelöst und in Zinnchlorürlösung gegossen, wobei sich bei einigem Stehen reichlich das gelbe Zinndoppelsalz abscheidet. Dieses wird mit Natronlauge verrieben und in heissem Wasser zum grössten Teil in Lösung gebracht. Die filtrierte Lösung wird gut gekühlt tropfenweise mit Benzoylchlorid versetzt, durch fortgesetztes Schütteln entfärbt und das Benzoylprodukt ausgefällt. Es ist leicht in Alkohol löslich und wurde aus diesem kristallinisch erhalten. F. P. 164°. Feine gelbe Nadeln.

[1] Freiburger Dissertation 1897.

Benzoyläther des Merkaptans.

Analyse:

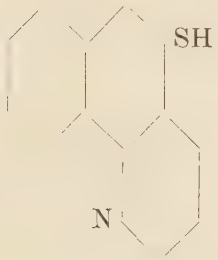


($C_{20}H_{14}NSO = 315$)

Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,1680 g	0,4675 g CO_2
	0,0677 g H_2O
0,2223 g	v = 8,5 ccm N t = 20°
	b = 748 mm
0,1942 g	0,1472 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
C: 76,19%	75,90%
H: 4,12%	4,51%
N: 4,44%	4,28%
S: 10,15%	10,41%

Das Merkaptan.



Auch die Verseifung des Benzoyläthers erfolgte in der gleichen Weise wie oben beschrieben. Es erwies sich auch hier die Säurespaltung zweckmässiger als die Spaltung mit Alkali. 2 g Benzoylprodukt wurden im Bombenrohr mit 10 ccm konz. und 10 ccm verdünnter Salzsäure versetzt und 5 Stunden auf 135° erhitzt. Dauer und Temperatur sind hier sehr genau einzuhalten, da eine geringe Überhitzung eine Zersetzung zur Folge hat, was sich durch Schwefelwasserstoffentwicklung zu erkennen gibt. Nach dem Erkalten wird die ausgeschiedene Benzoesäure abfiltriert, die Lösung mit Wasser verdünnt, schwach alkalisch gemacht und das Merkaptan aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure ausgefällt. Es gleicht in Löslichkeit und Eigenschaften dem Merkaptan 1. 4. und wurde aus verdünntem Alkohol kristallinisch erhalten. Weisse Nadeln. F. P. 109°.

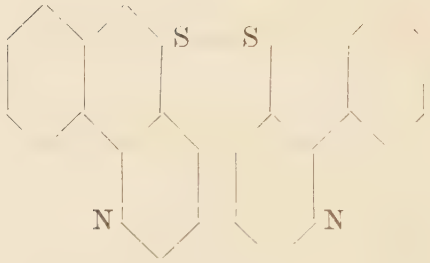
Analyse:

($C_{13}H_9NS = 211$)

Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,1443 g	v = 8,3 ccm N t = 19° b = 752 mm
0,2055 g	0,2293 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
N: 6,63 %	6,51 %
S: 15,16 %	15,32 %

Disulfid.



Das Disulfid wurde aus der gelben alkalischen Lösung des Merkaptans durch Eintragen von Ferricyankalium gewonnen und aus Alkohol kristallinisch erhalten. Gelbliche Blättchen. F. P. 263°.

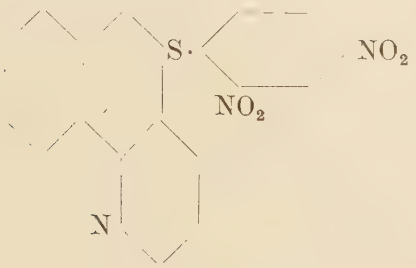
Analyse:

($C_{13}H_8NS - SNH_8C_{13} = 420$)

Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,1826 g	v = 10,5 ccm N t = 18° b = 743 mm
0,2410 g	0,2715 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
N: 6,66 %	6,46 %
S: 15,24 %	15,46 %

Kondensation des Merkaptans mit 1, 2, 4-Dinitrochlorbenzol.



Zu der Lösung des Natriummerkaptids in absolutem Alkohol wurde die molekulare Menge (1, 2, 4) Dinitrochlorbenzol gegeben. Es tritt sofort ohne Erwärmen die Reaktion unter Abscheidung von Kochsalz ein. Das zugleich ausfallende Derivat wird durch starkes Verdünnen mit Wasser vom Kochsalz getrennt. Kristallisiert wurde es aus Eisessig. Hellgelbe Nadeln. F. P. 311 °.

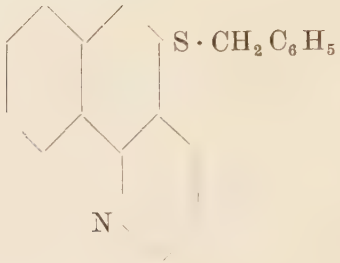
Analyse:

($C_{19}H_{11}O_4N_3S = 377$)

Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,2120 g	v = 20,7 ccm N t = 17 ° b = 744 mm
0,2514 g	0,1554 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
N: 11,14 %	11,03 %
S: 8,48 %	8,49 %

Benzyläther des Merkaptans.



Bei der Einwirkung von molekularen Mengen Benzylchlorid auf das Natriummerkaptid scheidet sich bereits in der Kälte Kochsalz ab. Diese Abscheidung wird nach kurzem Erwärmen vollständig. Nach dem Filtrieren wird das heisse alkoholische Filtrat mit kochendem Wasser versetzt, worauf sich der Benzyläther beim Erkalten abscheidet. Die Kristallisation aus Alkohol liefert schöne Kristalle. Kleine weiße Nadeln. F. P. 124°.

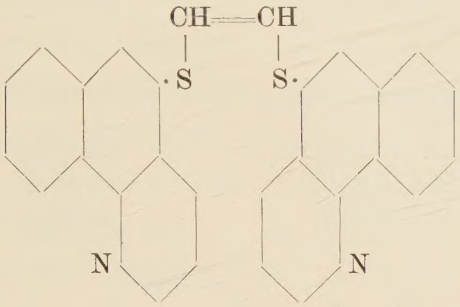
Analyse:

($C_{20}H_{15}NS = 301$)

Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,2482 g	v = 9,8 ccm N t = 21° b = 750 mm
0,1930 g	0,1529 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
N: 4,65%	4,41%
S: 10,63%	10,88%

Kondensation des Merkaptans mit Dichloräthylen.



Wenn man auf 2 Moleküle Natriummerkaptid 1 Molekül Dichloräthylen im Bombenrohr einwirken lässt, so erfolgt Reaktion unter reichlicher Kochsalzabscheidung.

2 g Merkaptan wurden mit der berechneten Menge Natrium in absolut alkoholischer Lösung versetzt. Das so gewonnene Merkaptid wurde mit der entsprechenden Menge Dichloräthylen im Bombenrohr 6 Stunden auf 115° erhitzt. Es erfolgte eine Chlornatriumabscheidung. Das Reaktionsgemisch wurde heiss filtriert. Beim Erkalten schied sich bereits eine kristallisierte Verbindung in Form weisser Blättchen ab. Das Gemisch wurde in Eiswasser gegossen und ergab nach einigem Stehen eine gute Ausbeute. Aus Alkohol wird das Derivat in guter Kristallisation erhalten. Silberweiße Blättchen. F. P. 136°.

Analyse:

$(C_{28}H_{18}N_2S_2 = 446)$

Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,1124 g	0,3092 g CO_2
	0,0409 g H_2O
0,1970 g	0,2092 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
C: 75,33 %	75,03 %
H: 4,03 %	4,07 %
S: 14,35 %	14,58 %

	Dargestellte Verbindungen	Schmelzpunkt
1.	$C_{13}H_8NSO_2 \cdot NH_2$	215°
2.	Zinndoppelsalz des $C_{13}H_8NSH$ (1. 4.)	—
3.	$C_{13}H_8NS \cdot CO \cdot C_6H_5$	158°
4.	$C_{13}H_9NS \cdot CO\,C_6H_5Cl$	194°
5.	$C_{13}H_8NSH$ (1. 4.)	106°
6.	$C_{13}H_8NS — SNH_8C_{13}$	253°
7.	$C_{13}H_8NS \cdot CH_2C_6H_5$	154°
8.	$C_{13}H_8NS \cdot C_6H_4NO_2$	268°
9.	$C_{13}H_8NS \cdot CH_2COOH$	286°
10.	$C_6H_5CH \cdot SNC_{13}H_8\,CH_2 \cdot COOH$	209°
11.	$C_{13}H_8NS \cdot CN$	198°
12.	$C_{13}H_8NSO_2CH_2C_6H_5$	148°
13.	Zinndoppelsalz des $C_{13}H_8NSH$ (1. 3.)	—
14.	$C_{13}H_8NS \cdot CO\,C_6H_5$	164°
15.	$C_{13}H_8NSH$	109°
16.	$C_{13}H_8NS — SNH_8C_{13}$	263°
17.	$C_{13}H_8NS \cdot C_6H_3(NO_2)_2$	311°
18.	$C_{13}H_8NS \cdot CH_2C_6H_5$	124°
19.	$C_{28}H_{18}N_2S_2$	136°

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Universitätslaboratorium (naturw.-mathemat. Abteilung) zu Freiburg i. Br. angefertigt.

Es sei mir erlaubt, an dieser Stelle Herrn Professor Dr. A. Edinger für die Anregung zu dieser Arbeit und für den Rat, mit dem er mich stets freundlichst unterstützte, meinen besten Dank zu sagen.

Zugleich möchte ich meinem verehrten Lehrer Herrn Professor Dr. L. Gattermann für das jederzeit bewiesene gütige Interesse herzlich danken.